

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-224092

(P2003-224092A)

(43)公開日 平成15年8月8日(2003.8.8)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
H 01 L 21/304	6 2 2	H 01 L 21/304	6 2 2 D 3 C 0 5 8
B 24 B 37/00		B 24 B 37/00	6 2 2 X H
C 09 K 3/14	5 5 0	C 09 K 3/14	5 5 0 D 5 5 0 Z
		審査請求 未請求 請求項の数 3	O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2002-362086(P2002-362086)

(71)出願人 591063187

バイエル アクチングゼルシャフト  
ドイツ連邦共和国 レーフエルクーゼン  
(番地なし)

D-51368 Leverkusen, Germany

(72)発明者 ロター・ブツベ

ドイツ51399ブルシヤイト・アムバイハイ  
10ア-

(74)代理人 100060782

弁理士 小田島 平吉

(22)出願日 平成14年12月13日(2002.12.13)

最終頁に続く

(31)優先権主張番号 10164262.8

(32)優先日 平成13年12月27日(2001.12.27)

(33)優先権主張国 ドイツ(DE)

(54)【発明の名称】 金属及び金属／誘電体構造物を化学機械研磨するための組成物

(57)【要約】

【課題】 金属及び金属／誘電体構造物を化学的機械研磨するための組成物。

【解決手段】 2.5ないし7.0容積%の3.0重量%のカチオン変成シリカゾルを含有する組成物であって、このカチオン変成SiO<sub>2</sub>粒子が1.2ないし3.0nmの平均粒子サイズと0.05ないし2.2重量%の少なくとも一つの酸化剤を有する、2.5ないし6のpHの組成物が金属及び金属／誘電体構造物を化学的機械研磨するための研磨スラリーとして抜群に好適である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カチオン変性されたSiO<sub>2</sub>粒子の平均粒径が1.2ないし300nmであり、30重量%がカチオン変性されたシリカゾル2.5ないし70容量%、及び少なくとも一種の酸化剤0.05ないし2.2重量%を含有し、pHが2.5から6である組成物。

【請求項2】 金属及び金属／誘電体構造物を研磨するための請求項1に記載の組成物の使用。

【請求項3】 1ないし21.5重量%のカチオン変性SiO<sub>2</sub>粒子を含有し、1.2ないし300nmの平均粒子サイズと2.5ないし6のpHのカチオン変性シリカゾルを0.05ないし2.2重量%の少なくとも一つの酸化剤と混合することを特徴とする請求項1に記載の組成物を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は金属及び誘電体構造物を高いCu除去速度で化学機械研磨(CMP)するための組成物、その製造方法及びその使用に関する。

【0002】

【従来の技術】

【0003】

【特許文献1】 WO-A99/64527

【0004】

【特許文献2】 WO-A99/67056

【0005】

【特許文献3】 US-A5, 575, 837

【0006】

【特許文献4】 WO-A00/00567

【0007】

【特許文献5】 EP-A1000995

【0008】

【非特許文献1】 B. L. Mueller, J. S. Steckenrider Chemtech (1998) 38-46頁

【0009】

【非特許文献2】 "Microchip Fabrication: A Practical Guide to Semiconductor Processing", Peter Van Zant, 4th ed., McGraw-Hill, 2000, pp401-403及び302-309

【0010】

【非特許文献3】 "Copper CMP: A Question of Tradeoffs", Peter Singer, Semiconductor International, Verlag Cahners, May 2000, pp73-84)

【0011】

【非特許文献4】 Peter Van Zant, 4

th ed., McGraw-Hill, 2000, p. 363-376及びpp. 389-391

【0012】

【非特許文献5】 R. K. Ille, "The Chemistry of Silica", John Wiley & Sons, pp. 410-411

【0013】

【非特許文献6】 H. G. Müller Colloid Polym. Sci. 267; 1989, pp. 1113-1116半導体集積回路(IC)は構造を付与された半導性、非電導性及び電導性の薄膜を含んでなる。これらの構造を付与された膜は、通常、例えば蒸着により適用される膜材料により製造され、微細リソグラフィ法により構造を付与される。この種々の半導性、非電導性及び電導性の層材料の組み合わせは、例えばトランジスター、コンデンサー、抵抗器及び配線などのICの電子回路要素を生み出す。

【0014】 ICの品質とその機能は種々の層材料が適用され、構造を付与することができる精度に決定的に依存する。

【0015】 しかしながら、層数が増加するに従って、層の平面性はかなり減少する。一定の層数を超えると、これによってICの一つあるいはそれ以上の機能要素の不良、及びそれゆえのIC全体の不良が生じる。既に構造を付与した層に層を適用しなければならない場合に、新しい層を形成する結果、層の平面性の低下が生じる。この構造付与は、高さの差を生じ、これは層当たり0.6μmまでの量であり得る。これらの高さの差は層から層へと累積的であり、次の層はもはや平坦な表面に適用されず、非平坦な表面に適用されることを意味する。第1の結果は引き続いて適用される層が不均一な厚さを有するということである。極端な場合には、傷と欠陥が電子機能要素中に形成され、そして接触の品質が低下する。更には、平坦でない表面が構造の形成について問題を生じる。充分に小さい形状の形成を可能とするには、微細リソグラフィ工程段階において極めて高い像形成精度(DOF, 焦点深度)が必要とされる。しかしながら、これらの構造物は一つの面上でのみシャープに焦点を合わせることが可能であり、位置がこの面から大きく外れる程、像はぼける。

【0016】 この問題を解決するために、化学機械研磨(CMP)として知られる方法が行われている。CMPの結果、平坦な層が得られるまで層の高い部分を除去することにより構造を付与された表面の全体的な平坦化が得られる。結果として、次の層が高さの差なしに平坦表面上に形成可能となり、構造形成の精度とIC要素が機能する能力が保持される。

【0017】 CMP段階は特別な研磨機、研磨パッド及び研磨剤(研磨スラリー)を用いて行われる。研磨スラリーは、研磨機の研磨パッドと組み合わされて、研磨さ

れるべき材料を除去する役割をする組成物である。

【0018】ウエハーは集積回路が形成されるシリコンの研磨されたディスクである。CMP技術の概説は例えば、

【非特許文献1】に与えられている。

【0019】特に半導体層が関与する研磨段階においては、この研磨段階の精度、従ってこの研磨スラリーに課せられる要求が特に高い。

【0020】この研磨スラリーの効果を特徴づけるのに使用されるある範囲のパラメーターは、研磨スラリーの有効性に対する評価尺度として使用される。これらのパラメーターは、研磨されるべき材料が除去される速度である研磨速度、存在している更なる材料に対する研磨されるべき材料の研磨速度の比である選択性、及び平坦化の均一性に関する変数を含む。この平坦化の均一性に対して使用される変数は、通常、ウエハー内の不均一性(WIWNU)、及びウエハーとウエハーの間の不均一性(WTWNNU)、ならびに単位面積当たりの欠陥数である。

【0021】集積回路(IC)を製造するのに、Cuダマシン法(damascene process)として既知である方法が前にも増して使用されている(すなわち、例えば

【非特許文献2】及び

【非特許文献3】。この場合には、Cu相互接続を製造するために、Cu層に研磨スラリーによる化学機械研磨(いわゆる、Cu-CMP法)を行なうことが必要である。完成したCu相互接続は誘電体中に埋め込まれる。Cuと誘電体の間にバリア層が存在する。このCu-CMP法に対する従来技術は2段階工程であり、すなわち大量のCuの除去を確実に行う研磨スラリーを用いて、Cu層を最初に研磨する。次に、光沢のある研磨誘電体と埋め込まれた相互接続を有する最終の平坦表面を生成するために、第2の研磨スラリーが使用される。

【0022】第1の研磨段階は高選択性の研磨スラリーを使用する。すなわち、Cuに対する研磨速度はできるだけ大きく、そしてその下のバリア層の材料に対する研磨速度はできるだけ小さい。この研磨工程は、Cuの下でバリア層が非被覆となつたら直ちに自動的に停止される。

【0023】次に、第2の研磨段階においてこのバリア層が除去される。これはこのバリア層に対して研磨速度が大きい研磨スラリーを使用する。Cuに対する研磨速度は、バリア層に対する研磨速度よりも小さいかあるいは等しい。

【0024】例えば、チタン酸化物、シリコン酸化物またはアルミニウム酸化物が第1の研磨段階の為の研磨スラリー中の研磨剤として使用されることが従来技術から知られている(すなわち、例えば

【特許文献1】、

【特許文献2】、

【特許文献3】、

【特許文献4】)。アルミニウム酸化物を含有する研磨スラリーの欠点は、アルミニウム酸化物の硬度が高いことであり、ウエハー表面の引っ掻き傷の量を増加させる。溶融法によらずに気相法を用いてこのアルミニウム酸化物を製造するならば、この影響は低減可能である。この方法は、結果として多数の小さな一次粒子(骨材)から一緒に焼結した不規則な形状の粒子を生成する。この気相法は、また、二酸化チタンあるいは二酸化珪素粒子の製造にも使用可能である。原則として、鋭い縁の粒子はまるい球状粒子よりも強い引っ掻き傷を与える。

【0025】シリカゾル粒子は負の表面帯電を有する個別の、非凝集あるいは非凝結の、まるい球状の粒子である。この粒子は非晶質であり、そしてその密度は気相法から生成するSiO<sub>2</sub>粒子の密度よりも小さい。従って、シリカゾル粒子はより柔らかい。それゆえ、シリカゾル粒子の粒形状と柔らかさは、この粒子が柔らかいCu表面に引っ掻き傷を作らない研磨スラリーの製造に対して最良の条件を提供することを意味する。

【0026】アルミニ酸イオンにより变成され、Naイオンにより安定化されたシリカゾルを使用することが

【特許文献2】から知られている。しかしながら、集積回路の化学機械研磨用の研磨スラリーの液相中の高濃度のNaイオンは望ましくない。

【0027】更には、誘電体構造物を研磨するために、いかなる酸化剤も添加せずにカチオン变成シリカゾルを使用することが

【特許文献5】から知られている。そこには金属:バリア層の選択性には言及されていない。

【0028】

【発明が解決しようとする課題】上述の従来技術から知られているすべての研磨スラリーは、選択性、特に金属:バリア層の選択性が複数の添加剤、例えば膜形成剤または有機化合物の組み合わせにより設定されなければならず、金属:バリア層の選択性が酸化剤の存在下での研磨剤とpHによってよってのみ予め決定され、これが低すぎる(<20:1)という欠点を有する。

【0029】それゆえ、本発明の目的は、従来技術に比較して改善され、そして金属及び金属/誘電体構造物の化学機械研磨に好適であり、≥3000A/分の高い金属除去速度と20:1あるいはそれ以上の金属:バリア層選択性を有するシリカゾルをベースとする組成物を提供することであった。

【0030】

【課題を解決するための手段】驚くべきことには、研磨剤として正の表面帯電を有するシリカゾルと酸化剤を含有し、酸性のpHを有する組成物によってこの目的が達成されることが見出された。

【0031】それ故本発明の主題は、カチオン変性さ

れ、粒子の平均粒径が1.2ないし3.00 nmのSiO<sub>2</sub>粒子を30重量%含むシリカゾル2.5ないし7.0容量%と、少なくとも一つの酸化剤0.05ないし2.2重量%を含有し、pHが2.5から6である組成物である。

## 【0032】

【発明の実施の形態】本発明の文脈において、用語の次の定義を適用する。金属という用語は元素W、Al、Cu、Ru、Pt及びIr及び／またはその合金、それらの炭化物及び／または炭窒化物を包含する。

【0033】誘電体という用語は有機及び無機誘電体を包含する。有機誘電体の例は、SILK™ (Dow Chemical Company)、ポリイミド、フッ素化ポリイミド、ダイアモンド様炭素、ポリアリールエーテル、ポリアリーレン、パリレンN、シクロテン、ポリノルボルネン及びテフロン(登録商標)である。無機誘電体は主要構成成分として例えば、SiO<sub>2</sub>ガラスをベースとする。フッ素、リン、ホウ素及び／または炭素が追加構成成分として存在し得る。これらの誘電体に対する慣用の名称は例えば、FSG、PSG、BSGまたはBPSGであり、ここではSGはスピンドルガラスを表わす。これらの誘電体層の加工のために種々の加工方法が知られている(例えば、

【非特許文献4】を参照)。更には、シルセスキオキサン(HSQ, MSQ)が高重合され、無機状態に近い誘電体として知られている。バリア層という用語は、Ta、TaSi、TaN、TaSiN、Ti、TiN、WN、WSiN、SiC、シリコン酸塗化物、追加構成成分として酸素を含むシリコン酸炭化物、シリコン酸塗化物及び／またはSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の層を包含する。

【0034】本発明に記載の組成物において使用されるシリカゾルは、コロイドシリカゾルの水性の酸性懸濁液であって、このSiO<sub>2</sub>粒子が表面で正に帯電しているものを含んでなるカチオン変成ゾルである。この表面変成は、未変成シリカゾルと可溶性の3価あるいは4価の金属酸化物、金属オキシ塩化物、金属オキシ水和物、金属硝酸塩、金属硫酸塩、金属オキシ硫酸塩及び／または金属シウ酸塩とを反応させることにより製造可能である。好適な金属の例はAl、B、Fe、Ti、Zr、Ga、Mn及び／またはInである。本発明によれば、アルミナ変成シリカゾルが好ましい。このタイプのシリカゾルは既知である(例えば、

【非特許文献5】を参照)。対イオンの例はCH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>またはSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>である。CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>が好ましい対イオンである。このシリカゾルの一次粒子は凝結、あるいは凝集していない。

【0035】例えば、最初に、3価あるいは4価の金属酸化物、金属オキシ塩化物、金属オキシ水和物、金属硝酸塩、金属硫酸塩、金属オキシ硫酸塩及び／または金属シウ酸塩、好ましくはアルミニウムヒドロキシ塩化物を水中に溶解し、次に必要ならば酢酸を添加し、そして

次に安定化されていないか、あるいはナトリウムあるいは好ましくはカリウムイオンにより安定化されているアルカリ性シリカゾルとこの液を攪拌しながら混合することにより、本発明に記載の組成物中に存在するカチオン変成シリカゾルを製造することができる。この安定なカチオン変成シリカゾルのpHは2.5と6の間である。3価あるいは4価の金属酸化物、金属オキシ塩化物、金属オキシ水和物、金属硝酸塩、金属硫酸塩、金属オキシ硫酸塩及び／または金属シウ酸塩の量は、好ましくはこのSiO<sub>2</sub>粒子の表面が完全に被覆されるような量である。

【0036】このカチオンのシリカゾルに同様に好適である製造のバリエーションは、このAl変成をアルカリ金属で安定化されたシリカゾルで行わせ、続いて酸イオン交換樹脂を用いて電荷を移動させることからなる。適切であるならば、必要とされるpHを設定するために、更なる量の酸をこの酸性シリカゾルに添加することができる。

【0037】本発明に従って使用されるこのシリカゾル中のカチオン変成SiO<sub>2</sub>粒子の平均粒子径は、1.2ないし3.00 nm、好ましくは3.0ないし2.00 nm、極めて特に好ましくは3.5ないし1.90 nmである。この文脈において、この平均粒子径は、超遠心分離機を用いて求めたd<sub>50</sub>粒子サイズ直径を意味するものと理解されるべきである。

【0038】本発明に記載の組成物は、一般に、1ないし21.5重量%、好ましくは3ないし15重量%そして特に好ましくは5ないし10重量%のカチオン変成SiO<sub>2</sub>を含有する。

【0039】好ましい態様においては、本発明に記載の組成物中に存在するカチオン変成シリカゾルは、多モードのサイズ分布曲線を有する。懸濁液のモード性を求めるための既知の測定方法は、

【非特許文献6】に述べられている。

【0040】本発明に記載の調合物は、特に好ましくは2頂(bimodal)のモードの粒子径分布を有するシリカゾルであって、この2頂のモードの粒子径分布の最大A(d<sub>50A</sub>)が好ましくは10-100 nmの範囲にあり、最大B(d<sub>50B</sub>)が40-300 nmの範囲にあり、そして最大A+10 nm < 最大Bであるシリカゾルを含有する。

【0041】本発明に記載の組成物中で好ましくは使用される2頂のモードのシリカゾルは、好ましくは単頂(monomodal)のシリカゾルを混合することにより製造される。

【0042】この2頂のモードのシリカゾルはこのシリカゾル合成時に直接に製造することができる。

【0043】3価あるいは4価の金属酸化物による表面変成は、このシリカゾルの混合前または後に行なうことができる。

【0044】本発明に記載の組成物に好適な酸化剤の例は、 $HNO_3$ 、 $AgNO_3$ 、 $CuClO_4$ 、 $H_2SO_4$ 、 $H_2O_2$ 、 $HOC_1$ 、 $KMnO_4$ 、アンモニウムペルオキソジ硫酸塩、 $KHSO_5$ 、シュウ酸アンモニウム、 $Na_2CrO_4$ 、UHP、 $Fe$ 過塩素酸塩、 $Fe$ 塩化物、 $Fe$ クエン酸塩、 $Fe$ 硝酸塩、 $HIO_3$ 、 $KIO_3$ または $HClO_3$ である。過酸化水素とアンモニウムペルオキソジ硫酸塩が好ましい。

【0045】本発明に記載の組成物は、好ましくは0.05ないし2.2重量%の少なくとも一つの酸化剤を含有する。本発明の好ましい態様においては、この組成物は3ないし1.5容積%の過酸化水素を含有する。この組成物はうないし1.2容積%、極めて特に好ましくは7ないし1.0容積%の過酸化水素を含有することが特に好ましい。

【0046】取り扱いが更に容易なので、本発明に記載の組成物中の過酸化水素は、また、希薄な過酸化水素溶液の形で添加することができる。

【0047】同様に好ましい態様においては、本発明に記載の組成物は、0.01-6重量%のアンモニウムペルオキソジ硫酸塩を酸化剤として含有する。

【0048】本発明に記載の組成物のpHは2.5から6までの範囲内にある。3から5までの範囲が好ましく、3.5から4.5までの範囲が極めて特に好ましい。この組成物のpHは、このシリカゾルに塩基を添加することにより一般に設定される。塩基の量は所望のpHに依存する。好適な塩基の例は、 $KOH$ 、グアニジン及び/または炭酸グアニジンである。この組成物のpHは、好ましくはシリカゾルに塩基の水溶液を添加することにより設定される。

【0049】このカチオン変成シリカゾルのNa含量は、好ましくは<0.2重量%のNa、特に好ましくは<0.05重量%、極めて特に好ましくは<0.01重量%のNaである。

【0050】例えばベンゾトリアゾールアミンなどの金属に対する腐食防止剤などの異なる標準的添加剤を本発明に記載の組成物に添加することもできる。

【0051】更には、例えばクエン酸、クエン酸塩、アミノ酸、アスパラギン酸、酒石酸、コハク酸、及び/またはこれらのアルカリ金属塩など、金属を水溶性とする、金属に対する錯化剤を本発明に記載の組成物に添加することもできる。好ましいアルカリ金属塩はNaを含まない。

【0052】本発明は、また、1ないし21.5重量%のカチオン変成 $SiO_2$ 粒子を含有し、1.2ないし30.0nmの平均粒子径と2.5ないし6のpHのカチオン変成シリカゾルを0.05ないし2.2重量%の少なくとも一つの酸化剤と混合することを特徴とする本発明に記載の組成物を製造する方法にも関する。

【0053】 $H_2O_2$ を酸化剤として使用する場合には、

本発明に記載の組成物を使用して、金属及び金属/誘電体構造物を研磨する直前に $H_2O_2$ が好ましくは添加され、充分な混合が確保されなければならない。これは、例えば、好適な混合ノズルを使用することにより実施可能である。使用箇所で直接に混合すること、すなわち、本発明に記載の組成物を即時使用できる研磨スラリーとしてこの研磨パッドに塗布する直前に混合することが好ましい。

【0054】本発明は、また、半導体、集積回路及び微細エレクトロメカニカルシステムを研磨するための研磨スラリーとして本発明に記載の組成物を使用することにも関する。

【0055】研磨対象の金属は、好ましくはAl、Ru、Pt、Ir、Cu及びW及び/またはその合金、それらの炭化物及び/または炭窒化物である。

【0056】研磨対象の誘電体は、好ましくはSILK™、ポリイミド、フッ素化ポリイミド、ダイアモンド状炭素、ポリアリールエーテル、ポリアリーレン、パリレンN、シクロテン、ポリノルボネン、テフロン、シリセスキオキサン、 $SiO_2$ ガラスまたは追加成分のフッ素、リン、炭素及び/またはホウ素を含む主要成分としての $SiO_2$ ガラスである。

【0057】研磨対象であるバリア層は、好ましくはTa、 $TaSi$ 、 $TaN$ 、 $TaSiN$ 、 $Ti$ 、 $TiN$ 、 $WN$ 、 $WSiN$ 、 $SiC$ 、シリコン酸窒化物、シリコン酸炭化物、シリコン酸炭窒化物及び/または $Si_3N_4$ の層である。

#### 【0058】

##### 【実施例】シリカゾルの製造

###### a) 平均粒子径78nmの酸性シリカゾル

使用したシリカゾルを次の方法で製造した：2.25kgの $Al_2(OH)_5Cl \cdot 2-3H_2O$ と0.560kgの酢酸（9.8%濃度）を18kgの水に添加した。次に、21kgのシリカゾルLevassi 1®50/50%、（Bayern AG, 平均粒子径75nm、固体含量50重量%）を添加した。pHは3.8であった。

###### b) 平均粒子径78nmの酸性の低ナトリウムシリカゾル

使用したシリカゾルを次のように製造した：2.25kgの $Al_2(OH)_5Cl \cdot 2-3H_2O$ と0.560kgの酢酸（9.8%濃度）を4kgの水に添加した。次に、3.5kgのNa含量<100ppmのシリカゾルLevassi 1®50/30%（Bayern AG, 平均粒子径78nm、固体含量30重量%）を添加した。この酸性ゾルのpHは3.8であった。

###### c) 平均粒子径30nmの酸性の低ナトリウムシリカゾル

使用したシリカゾルを次のように製造した：2.25kgの $Al_2(OH)_5Cl \cdot 2-3H_2O$ と0.560kgの酢酸（9.8%濃度）を4kgの水に添加した。次

に、35 kgのNa含量<100 ppmのシリカゾルLevasil®100K/30% (Bayer AG, 平均粒子径78 nm、固体含量30重量%)を添加した。この酸性ゾルのpHは3.7であった。

#### 研磨実験

Westech (米国) 製の研磨機IPEC 372Mを用いて研磨実験を行った。この研磨パラメーターを表

表1

研磨機: IPEC 372M	研磨パラメーターA	研磨パラメーターB
作動ホイール(研磨パッド)回転速度	42 rpm	30 rpm
研磨ヘッド(ウェハー)回転速度	45 rpm	35 rpm
印加圧力	34.5 kPa (5.0 psi)	34.5 kPa (5.0 psi)
背面圧力	13.8 kPa (2.0 psi)	27.6 kPa (4.0 psi)
スラリー流量	150 mL/min	150 mL/min
研磨パッド	Rodel Politex Regular E.™	Rodel IC 1400

#### 【0060】実施例1

このシリーズの試験においては、例Aで述べたシリカゾルを用いて0、3、5、7及び10容積%のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を含有する研磨スラリーを製造した。このSiO<sub>2</sub>含量は各々の場合10重量%であった。

【0061】10重量%のSiO<sub>2</sub>と10容積%のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を含有する1リットルの研磨スラリーを調製するための、手順は次のようにあった：300 mLの30重量%のSiO<sub>2</sub>を含有するシリカゾル ( $\zeta = 1.19 \text{ g/cm}^3$ ) を攪拌しながら270 mLの蒸留水により希釈した。次に、430 mLの30%濃度のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液 (30重量%濃度の溶液, J. T. Baker, VLSIグレ

表2

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 濃度 [容積-%]	除去速度 [Å/min]			Cu : Ta 選択率	Cu : 酸化物 選択率	Ta : 酸化物 選択率
	Cu	Ta	SiO <sub>2</sub>			
0	24	-	-	-	-	-
3	3406	100	60	34	57	1.7
5	5000	131	67	38	74	2.0
7	5820	140	69	42	84	2.0
10	7360	86	64	86	115	1.3

#### 【0065】実施例2

このシリーズの試験においては、実施例1で述べたのと同一の手順を用い例a)に記載のシリカゾルを用いて、0、3、5、7、10及び15容積%のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を含有する研磨スラリーを製造した。この研磨剤含量は各々の場合10重量%であった。平均粒子直径30 nm及び15 nmのシリカゾルを続けて使用した (Levasil®

1に掲げる。Cu、Ta及びSiO<sub>2</sub>の被膜付の150 mmウェハーを研磨した。PVD (物理蒸着) 法を用いてCuとTaを蒸着し、そしてこのSiウェハーを酸化することによりSiO<sub>2</sub>を生成させた。

#### 【0059】

【表1】

ード)を添加し ( $\zeta = 1.11 \text{ g/cm}^3$ )、攪拌を10分間継続した。この研磨スラリーの密度は約1.1 g/cm<sup>3</sup>であった。純粋なH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の密度は1.41 g/cm<sup>3</sup>である。

【0062】0、3、5及び7容積%のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を含有する研磨スラリーと同じ方法で製造した。

【0063】この研磨スラリーを製造した後、研磨パラメーターAの組を用いて、このウェハーを直ちに研磨した。結果を表2に掲げる。

#### 【0064】

【表2】

100S/30%及びLevasil®200S/30%, Bayer AG)。

【0066】この研磨スラリーを製造した後、研磨パラメーターBの組を用いて、このウェハーを直ちに研磨した。結果を表3に掲げる。

#### 【0067】

【表3】

表3

$H_2O_2$ 濃度 [容積-%]	除去速度 [Å/分]		
	シリカゾル 78 nm	30 nm	15 nm
0	264	208	164
3	1937	3505	2104
5	2920	4041	3811
7	3762	6193	4365
10	4968	8078	3926
15	8787	7055	3418

## 【0068】実施例3

Cuの静的エッチング速度(SER)を10重量%の研磨剤と種々の $H_2O_2$ 含量を含有する研磨スラリーについて求めた。例c)に記載の平均粒子径30 nmの低ナトリウムシリカゾルを使用した。液相のみが研磨スラリーのCuへの純粹に化学的な攻撃を引き起こす。このシリカゾル粒子から生じる可能性のあるいかなる影響(粒子

によるこのCu表面の被覆)も排除するために、このシリカゾルを遠心分離した。このシリカゾルの液相中に残存する固体含量はほぼ1%であった。失われた固体容積を脱塩水により置き換えた。この変成シリカゾルを用いて、研磨スラリーを調製した。結果を表4に掲げる。

## 【0069】

## 【表4】

表4

合量	溶液					SER
	$H_2O_2$ [重量%]	$H_2O_2$ [容積%]	$H_2O_2$ , 30重量%	シリカゾル [g]	$H_2O$ [g]	
0	0.00	0.00	0.00	4.76	15.24	20
3	2.11	2.00	2.00	4.76	13.24	20
5	3.55	3.33	3.33	4.76	11.91	20
7	5.01	4.67	4.67	4.76	10.57	20
10	7.24	6.67	6.67	4.76	8.37	20
14	10.30	9.33	9.33	4.76	5.91	20
						2

## 【0070】本発明の特徴及び態様は次の通りである。

【0071】1. 2. 5ないし70容積%の30重量%のカチオン変成シリカゾルを含有する組成物であって、このカチオン変成 $SiO_2$ 粒子が12ないし300 nmの平均粒子サイズと0.05ないし2.2重量%の少なくとも一つの酸化剤を有する、2.5ないし6のpHの組成物。

【0072】2. 可溶性の3価あるいは4価の金属酸化物、金属オキシ塩化物、金属オキシ水和物、金属硝酸塩、金属硫酸塩、金属オキシ硫酸塩及び/または金属シユウ酸塩による未変成シリカゾルの表面変成によりこのカチオン変成シリカゾルを得ることができることを特徴とする上記1に記載の組成物。

【0073】3. この組成物が1ないし21.5重量%のカチオン変成 $SiO_2$ 粒子を含有することを特徴とする上記1及び2の少なくとも一つに記載の組成物。

【0074】4. このカチオン変成 $SiO_2$ 粒子がバイモーダルな粒子サイズ分布を有し、このバイモーダルな粒子サイズ分布の最大Aが10-100 nmの範囲にあ

り、そして最大Bが40-300 nmの範囲にあり、そして最大A+10 nm<最大Bであることを特徴とする上記1ないし3の少なくとも一つに記載の組成物。

【0075】5. この組成物が0.05ないし2.2重量%の少なくとも一つの酸化剤を含有することを特徴とする上記1ないし4の少なくとも一つに記載の組成物。

【0076】6. この組成物が3から15容積%までの過酸化水素を含有することを特徴とする上記1ないし5の少なくとも一つに記載の組成物。

【0077】7. この組成物が0.1ないし6容積%のアンモニアペルオキソジ硫酸塩を含有することを特徴とする上記1ないし6の少なくとも一つに記載の組成物。

【0078】8. 金属及び金属/誘電体構造物を研磨するための上記1ないし7の少なくとも一つに記載の組成物の使用。

【0079】9. この金属がAl、Ru、Pt、Ir、Cu及び/またはW及び/またはその合金、それらの炭化物及び/または炭窒化物であることを特徴とする上記8に記載の使用。

【0080】10. この誘電体がSILK™、ポリイミド、フッ素化ポリイミド、ダイアモンド状炭素、ポリアリールエーテル、ポリアリーレン、パリレンN、シクロテン、ポリノルボネン、テフロン、シリセスキオキサン、 $\text{SiO}_2$ ガラスまたは追加成分のフッ素、リン、炭素及び／またはホウ素を含む $\text{SiO}_2$ ガラスであることを特徴とする上記8及び9の少なくとも一つに記載の使用。

【0081】11. 半導体、集積回路及びマイクロエレ

クトロメカニカルシステムを加工するための上記8ないし10の少なくとも一つに記載の使用。

【0082】12. 1ないし21. 5重量%のカチオン変成 $\text{SiO}_2$ 粒子を含有し、12ないし300 nmの平均粒子径と2.5ないし6のpHを有するカチオン変成シリカゾルを0.05ないし22重量%の少なくとも一つの酸化剤と混合することを特徴とする上記1に記載の組成物を製造する方法。

---

フロントページの続き

(72)発明者 ゲルト・パシング  
ドイツ50937ケルン・マンデルシャイダー  
シュトラーセ2

(72)発明者 ミングーシー・ツアイ  
台湾30050アールオーシー・シンチュー・  
タースエロード100-1・ナショナルナノ  
デバイスラボラトリ一内  
FTコード(参考) 3C058 AA07 AC04 CB01 CB03 DA17